

7/ EUROPEAN PATENT OFFICE

D.1

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 55075485
PUBLICATION DATE : 06-06-80

APPLICATION DATE : 05-12-78
APPLICATION NUMBER : 53149638

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : ONISHI NORIAKI;

INT.CL. : C10B 57/04 C10B 57/08

TITLE : COKE PRODUCTION AND COKE COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a high-strength, high-reactivity, good-quality coke by a process wherein coals are hydrogenated in hydrogen atmosphere to be dissolved into hydrocarbon solvent, ash component is removed, and solvent is recovered to provide a reformed coal, which is compounded with raw coal for coke production.

CONSTITUTION: Coal such as caking coal, brown coal, and grass peat is mixed into hydrocarbon solvent such as dry distilled coal tar or its fractional distillation product so as to provide an approximate weight ratio of solvent:coal=1:1~10:1 and formed into slurry. The mixed slurry is heated at about 300~500°C under partial hydrogen pressure of about 10kg/cm² to allow the coal to be dehydrogenated and dissolved into the hydrocarbon solvent. Then, undissolved solid is separated by a centrifugal separator, etc. and solvent is recovered by using an evaporator at about 250~450°C. The obtd. reformed coal having a 0.3~2wt% is compounded with raw coal for coke production thereby providing a required coke.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55-75485

⑯ Int. Cl.³
C 10 B 57/04
57/08

識別記号

府内整理番号
6640-4H
6640-4H⑯ 公開 昭和55年(1980)6月6日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ コークスの製造法およびコークス組成物

⑯ 特願 昭53-149638

⑯ 出願 昭53(1978)12月5日

⑯ 発明者 有馬孝
北九州市小倉北区赤坂1-8-6⑯ 発明者 西徹
北九州市八幡東区天神町5-15⑯ 発明者 美浦義明
北九州市八幡東区高見2-6-20⑯ 発明者 山口徳二
北九州市八幡西区大字永丸字

宮ノ谷2341-211

⑯ 発明者 杉村秀彦

川崎市多摩区王禅寺680-180

⑯ 発明者 大井章市

大牟田市小川町22小川開アパート302-11

⑯ 発明者 大西憲明

大牟田市小川町22小川開アパート305-12

⑯ 出願人 三井コークス工業株式会社
東京都中央区日本橋室町2-1-1

⑯ 代理人 弁理士 平沢秀江

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

コークスの製造法およびコークス組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 石炭類を水素雰囲気内において炭化水素系溶剤に水添溶解し、未溶解固体分を分離、ついで溶剤を回収して製造する改質炭をコークス製造用原料炭に配合してコークスを製造する方法において、改質炭中の灰分を0.3重量%以上2.0重量%以下とすることを特徴とするコークスの製造法。

(2) 石炭類を水素雰囲気内において炭化水素系溶剤に水添溶解し、未溶解固体分を分離、ついで溶剤を回収して製造する灰分0.3重量%以上2.0重量%以下の改質炭を配合炭の一部とするコークス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭類を水素雰囲気内において、炭化水素系溶剤に水添溶解し、未溶解石炭および

灰分を除去し、溶剤を回収して得られる改質炭中の灰分を0.3重量%以上2.0重量%以下に調整し、脱硫され高流動性を帯びた改質炭をコークス製造用原料炭に配合し、加圧成型あるいは加圧成型することなくコークス化することにより、強度が高く、硫黄分および灰分の少ないコークスを製造する方法及び該コークス組成物に関するものである。

本発明において、石炭類とは粘結炭、非粘結炭、褐炭、亜炭および草炭をさし、炭化水素系溶剤とは石炭乾留タール又はその分留生成物、本工程中で生成する石炭の分解生成物、沸点200℃以上の石油系重質油、これら溶剤の水素添加生成油からなる群より選ばれた少なくとも1種をさす。即ち上記4種の溶剤のうち1種でも又は2種以上の混合油でも差支えない。

石炭類に水添溶解の操作を行ない、この生成物をコークス配合用強粘結炭の代用として用い、コークスを製造する方法はすでに公知である。この方法として、(1)水添溶解生成物中の未溶解

固形分を分離した溶剤精製炭を用いる方法(特開昭50-67801号), (2)水蒸気溶解生成物中の未溶解固形分を一部分離するか全く分離せずに用いる方法(特開昭51-107301号, 特開昭51-107302号)(特開昭51-128301号)がある。

特開昭50-67801号による溶剤精製炭はコークス製造用原料炭に配合する粘結性付与剤として望ましい性状のすべてを有していることは明らかである。しかし、この方法において灰分および未溶解石炭からなる未溶解固形分を分離することは非常に煩雑な工程を必要とし、技術的にも非常に困難である。このため溶剤精製炭の製造コストを大幅に上昇させる要因の1つにもなっている。

また、特開昭51-107301号、特開昭51-107302号および特開昭51-128301号の方法では未溶解固形分の分離工程が特開昭50-67801号よりも簡便である。このためこれらの方法で得られる粘結性付与剤

- 3 -

する方法において、改質炭中の灰分を0.3重量%以上2.0重量%以下とすることを特徴とするコークスの製造法および該コークス組成物である。

次に本発明を詳しく説明する。

一般に非粘結炭および又は弱粘結炭を含むコークス製造用原料炭は粘結性成分が少なく、この原料炭から得られるコークスは気孔率が高く、常温でのコークス強度が低い。しかも、このコークスを高炉内で用いた場合、気孔率が高いため炭酸ガスとの反応性が高く、短時間にコークス強度(コークスの熱間強度)が低下し、高炉内の通気を遮断する等のトラブルを引きおこす原因となる。したがつて、上述のような原料炭を用いて常温および熱間での強度の高い製鉄用コークスを製造するには、石炭同志の接着性を高めるための粘結性付与剤を添加することが必要である。このような粘結性付与剤の性質としては、揮発分が低く、石炭が半コークス化する温度、すなわち400℃ないし500℃の温度

- 5 -

特開昭55-75485(2)

は本質的に未溶解固形分を含有するので、その粘結性付与剤としての性状は溶剤精製炭のそれと比較して劣るものである。すなわち、未溶解固形分を多く含む粘結性付与剤を用いたコークスは炭酸ガスとの反応性が高く、高炉内の熱間強度が著しく低下する欠点を有する。

本発明者らは種々の石炭を水蒸気溶解して得た改質炭をコークス製造用原料炭に配合してコークスを製造し、改質炭の配合効果について脱意研究を重ねた結果、改質炭の灰分が0.3重量%以上2.0重量%以下、好ましくは0.3重量%以上1重量%以下のものを使用すれば強度が高く且つ炭酸ガスとの反応性が低い、すなわち製鉄用コークスとして十分な強度を有するコークスを製造できることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は石炭類を水蒸気圧気内において炭化水素系溶剤に水蒸気溶解し、未溶解固形分を分離ついで溶剤を回収して製造する改質炭をコークス製造用原料炭に配合してコークスを製造

- 4 -

で流動性のあるものでなければならないのは公知の事実である。しかし、粘結性付与剤中に多量の灰があると、これらの灰はコークス中に残存し、コークス品質の低下をきたすとともに、コークス強度を高めるに必要な粘結性成分の絶対量を低下し、必要以上の粘結性付与剤を添加しなければならずコークス製造コストは高価なものになる。

従来、粘結性付与剤中に含まれる灰は、粘結性付与剤の単なる増量材であると考えられてきた。ところが、本発明者らは石炭を水蒸気溶解して得た改質炭の粘結性付与剤としての性状を種種検討した結果、改質炭中の灰は上述のように粘結性付与剤の単なる増量材ではなく、全く異なる作用を有することを見い出した。

非粘結炭を含むコークス製造用原料炭に粘結性付与剤として灰分の異なる改質炭を配合して製造したコークスの強度と改質炭の添加量の関係を第1図に、又コークスの炭酸ガスとの反応性と改質炭の添加量の関係を第2図に示す。

- 6 -

成分以上では非常に著しく起こることがわかる。

以上は従来、改質炭中の灰の効果として全く知られていないことで本発明者らが研究の結果始めて見い出したものであり、粘結性付与剤として成分0.5重量%以上2重量%以下、好ましくは0.5重量%以上1重量%以下の改質炭を製鉄用コークスの配合炭として使用するとき技術的にも経済的にも極めて優れた効果を表わすものである。

成分0.5重量%未満の改質炭の製造には成分の分離製作が複雑となり製造コストが高くなり経済的に不利である。

本発明の方法をさらに詳しく説明する。石炭類を適当な粒度に粉碎したのち、炭化水素系溶剤：石炭類の比（重量ベース）が約1:1ないし1.1:1になる如く混合してスラリー状とし、この混合スラリーを水素分圧1.0atm以上、好ましくは5.0atmないし2.0atmの圧力下で、300℃ないし500℃の温度範囲で加熱する。水

- 8 -

第1図は成分を2重量%以上含む改質炭でも添加量を増加させてゆくと製鉄用コークスとして必要な強度を有するコークスが製造出来るこ^{1/2}とを示しているが、一方第2図は成分2重量%以上の改質炭の場合添加量の増加と共に反応性が高くなることを示している。

即ちこのことは成分2重量%以上の改質炭を製鉄用コークスとして使用することは不適当であることを表わすものである。

又第2図から明らかのように2重量%以下の成分を含む改質炭では添加量が増すにつれて反応性は低下し製鉄用コークスの配合炭として適していることを表わしている。このことは従来考えられてきたように、改質炭中の灰が単なる粘結性付与剤の増量材であるということでは説明できない。すなわち、改質炭中の灰は、増量材であると共に、コークスと炭酸ガスとの反応を促進する触媒作用をもつていると考えられる。しかも、この触媒作用は改質炭中の灰が2重量%以下ならばほとんど起らぬが、2

- 7 -

添加量は石炭成分を水素分離し、複合することによって本炭化水素系溶剤に非溶離成分であつたものを解離成分に変え、可燃成分の増大を齎すと同時に、有機硫黄を炭化水素に変え、^{1/2}改質炭中の硫黄分除去を極めて有効である。石炭類の種類によつては解離性能を高めるためおよび脱硫効果を大ならしめる目的をもつて触媒を使用することもある。加熱溶解時間はスクリーパーが十分溶解を容易に粘度と左るよう設定する。好ましくは通常10分ないし120分である。

以上の処理により石炭の可燃成分を十分に炭化水素系溶剤に溶解したのち、許容される濃度以上の成分を遠心分離器、液体サイクロンもしくはストレーナ等により分離除去した後、2.5atmないし4.5atmの圧度で蒸発器により溶剤を回収する。回収溶剤は本工程に循環使用する。蒸発器分たる改質炭は加温状態においては液状であるが、常温では固化して一見ビンチ状を呈する。軟化点は溶剤回収の程度によつて変えることができ、本発明では改質炭の軟化点が100

- 9 -

でないし300℃になる如く調整する。また、本発明では改質炭中の成分を0.5重量%以上2重量%以下、好ましくは0.5重量%以上1重量%以下になるよう脱灰するが、この脱灰操作は溶剤精製炭のように完全脱灰する必要はない。この方法としては改質炭を含む溶剤全量を所定の成分が改質炭に残つても容支えない条件で加温する脱灰方法、一部を完全脱灰あるいは適宜に脱灰し、残りを未脱灰のままで混合する方法がある。又、改質炭の製造はバッチ式または連続式により実施することができ、実施者において適宜選択できる。

このようにして製造した改質炭を、非粘結炭および又は弱粘結炭を含むコークス製造用原料炭に添加混合し製鉄用コークス製造用投入炭を製造する。その添加方法はコークス製造用原料炭中に適当に粉碎した改質炭を混合するか、又はあらかじめ改質炭と原料炭を混合し、加压成型して生ブリケットを製造し、この生ブリケットを原料炭に配合してもよい。尚該原料炭に對

- 10 -

する改質炭の添加割合は1～20重量%，好ましくは3～6重量%である。改質炭の添加割合が1重量%以下では所定のコークス強度をもつコークスが得られず、20重量%以上では、粘結性付与剤が過剰となりコークス強度の低下をきたすとともに経済的でない。

上述の如くして製造される本発明のコークスは完全脱灰した溶剤精製炭を粘結性付与剤として用いたコークスと比較して強度および反応性ともなんら進歩なく、しかも、本発明では脱灰操作を能率的に行ないうる分離方法を採用することができるので、改質炭の製造コストを低廉化させることができ、従つて製鉄用コークスのコストを安価に出来るものである。

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、これにより本発明は確定されるものではない。

実施例 1

第1表に示す性状をもつ非粘結炭を100メ

-11-

S K 2151に準じて行なつた。

実施例 2

第4表に示す配合の配合様に実施例1で得た改質炭をそれぞれ3wt%、6wt% 添加後、コークス化した。その結果、第5表に示す強度および反応性を有する製鉄用コークスを製造することができた。すなわち、改質炭を添加することによって全く粘結性を示さない無煙炭をも製鉄用コークスの原料炭として使用できることが分る。

実施例 3

実施例1で用いた連続式反応装置を用い第6表に示す性状をもつ長州産褐炭を実施例1と同じ操作でスラリー化し、スラリー投入量2kg/hr、水素初圧7.5kg/cm²Gの加圧下、410℃で1時間処理した。水素処理したスラリーは沪過器で戻し、灰分を分離したのち10mmHgで280℃のカットポイントに至るまで真空蒸留し、溶剤を回収した。蒸留残分、すなわち改質炭の製造結果および特性値を第7表に示す。

-13-

特開昭55-75485(4)

ジンユ以下に粉碎後、非粘結炭1部と沸点200℃以上以上の石油系重質油0.1部および沸点350℃以下のクール系油(クレオリート油)1.9部を混合し、スラリーとした。この混合スラリーを水素とともに連続式反応装置(2kg/hr)で投入し、水素初圧7.5kg/cm²Gの加圧下、430℃で1時間処理した。水素処理したスラリーは液体サイクロンで炭の一部を分離したのち10mmHgで280℃のカットポイントに至るまで真空蒸留を行ない溶剤を回収した。蒸留残分すなわち改質炭の製造結果および特性値を第2表に示す。

上記方法で得た改質炭を製鉄用コークスの配合において不可欠な強粘結炭と置換することにより従来のコークス強度に劣らぬ、しかも反応性の低い良質な製鉄用コークスを得た。その結果を第3表に示す。

尚、コークスは装入炭40kgを大型高温乾留試験炉に入れ、1150℃で18時間乾留して製造した。コークス強度、反応性の測定はJIS

-12-

上記方法で得た改質炭を製鉄用コークスの配合において不可欠な強粘結炭と置換し、従来のコークスに劣らぬ、しかも反応性の低い良質な製鉄用コークスを得た。その結果を第8表に示す。

実施例 4

実施例3で得た改質炭を実施例2で用いた配合炭に3wt%、6wt% 添加し、コークス化した結果、第9表に示す強度、反応性を有する良質な製鉄用コークスを製造することができた。

第1表 非粘結炭の性状

工業分析値	水 分	2.8wt% (air dry)
	灰 分	34.8% (dry)
	固定炭素量	42.6% (d.a.f.)
元素分析値	C	73.8% (")
	H	1.1% (")
	O	17.6% (")
	N	0.9% (")
	S	0.8% (")

(d.a.f.)：無水無灰ベースの石炭に対する値

-14-

第2表 改質炭製造結果および性状

溶 解 率	8.20 wt% (d.a.f.)	元素分析値	C 8.7.0 wt%
灰 分	0.8 wt%	H	6.7%
水 分	0.0%	O	4.1%
固定炭素量	5.00%	N	1.4%
軟化点	110 °C	S	0.8%

第3表 改質炭の配合比とコークス強度および反応性

組 入 炭	従来コークス				改質炭配合コークス			
	強粘結炭 A (wt%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	H (%)
強粘結炭 A (wt%)	2.0	1.0	1.0	1.0				
B (%)	2.0	2.0	1.5	1.5				
C (%)	1.5	1.5	1.5	1.5				
強粘結炭 D (%)	1.5	2.2	1.9	1.6				
E (%)	1.5	1.5	1.0	1.0				
F (%)	1.5	2.5	2.5	2.5				
改質炭 (%)	—	3	6	9				
コークス強度 D ₁₅ ¹⁵⁰ (%)	78.5	80.0	81.0	80.9				
JIS反応性 (%)	33.0	32.5	28.6	28.2				

第4表 配合炭の配合比

強 粘 結 炭	A			B			C		
	(wt%)	1.9	1.9	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
弱 粘 結 炭	D	E	F	D	E	F	D	E	F
	(wt%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
燃 燃 度	G	H	I	G	H	I	G	H	I
	(wt%)	6	6	6	6	6	6	6	6

第5表 改質炭の配合比とコークス強度および反応性

組 入 炭	無配合コークス			改質炭配合コークス		
	配合炭 (wt%)	9.7	9.4	配合炭 (wt%)	9.7	9.4
改質炭 (%)	0	5	6	0	5	6
コークス強度 D ₁₅ ¹⁵⁰ (%)	74.7	78.6	79.2	78.3	78.5	81.3
JIS反応性 (%)	34.0	27.5	19.2	33.0	31.5	27.5

第6表 錦州褐炭の性状

元素分析値	水 分	7.8 wt% (air dry)
	灰 分	4.5% (dry)
	固定炭素量	47.5% (d.a.f.)
元素分析値	C	6.9.5% (wt%)
	H	5.8% (wt%)
	O	2.5.5% (wt%)
	N	0.7% (wt%)
	S	0.5% (wt%)

第8表 改質炭の配合比とコークス強度および反応性

組 入 炭	従来コークス				改質炭配合コークス			
	強粘結炭 A (wt%)	B (%)	C (%)	D (%)	強粘結炭 D (%)	E (%)	F (%)	G (%)
強粘結炭 A (wt%)	2.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
B (%)	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C (%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
強粘結炭 D (%)	1.5	2.2	1.9	1.6	1.5	1.0	1.0	1.0
E (%)	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	2.5	2.5	2.5
F (%)	1.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	2.5
改質炭 (%)	—	3	6	9	—	6	9	9
コークス強度 D ₁₅ ¹⁵⁰ (%)	78.3	78.5	79.8	81.3	74.7	77.6	79.7	81.3
JIS反応性 (%)	33.0	31.5	27.6	27.5	34.0	25.5	22.1	22.1

第7表 改質炭製造結果および性状

溶 解 率	6.2.6 wt% (d.a.f.)	元素分析値	C 8.6.8 wt%
灰 分	0.3 wt%	H	6.7%
水 分	0.0%	O	5.0%
固定炭素量	4.2.4%	N	1.0%
軟化点	114 °C	S	0.5%

第9表 改質炭の配合比とコークス強度および反応性

組 入 炭	無配合コークス				改質炭配合コークス			
	配合炭 (wt%)	9.7	9.4	配合炭 (wt%)	9.7	9.4	配合炭 (wt%)	9.7
配合炭 (%)	0	5	6	0	5	6	0	5
コークス強度 D ₁₅ ¹⁵⁰ (%)	74.7	77.6	79.7	74.7	77.6	79.7	74.7	77.6
JIS反応性 (%)	34.0	25.5	22.1	34.0	25.5	22.1	34.0	25.5

4. 図面の簡単な説明

第1図は改質炭の添加量とコーカスの強度の関係を示す図である。

第2図は改質炭の添加量とコーカスの反応性の関係を示す図である。

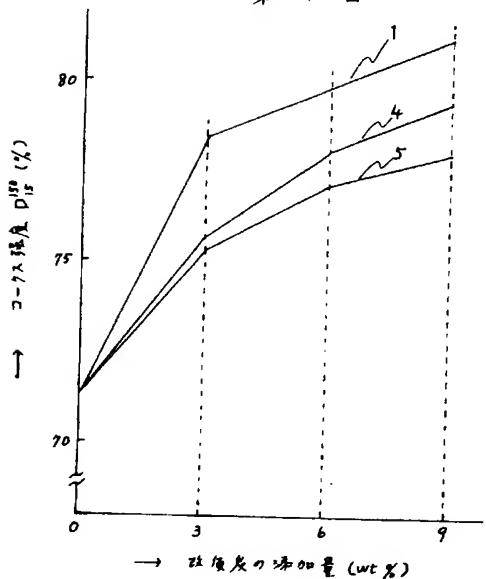
図中

1	は改質炭中の灰分	0.3 wt%	の曲線
2	"	0.6	"
3	"	2.0	"
4	"	2.6	"
5	"	21.7	"

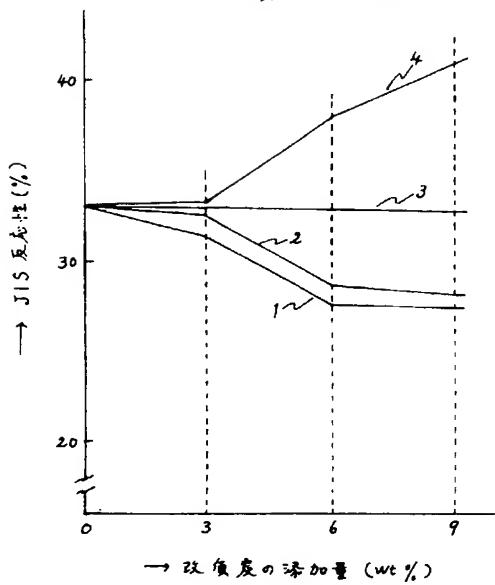
代理人弁理士平沢秀江

特開昭55-75485(6)

第1図



第2図



第1頁の続き

⑦出願人 三井鉱山株式会社
東京都中央区日本橋室町2-1
-1

⑦出願人 新日本製鉄株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6
番3号